

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01178554  
PUBLICATION DATE : 14-07-89

APPLICATION DATE : 07-01-88  
APPLICATION NUMBER : 63001545

APPLICANT : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : MATSUMOTO SHIGEMI;

INT.CL. : C08L101/00 C08K 5/09 C08K 5/42 //(C08L101/00 , C08L 77:12 )

TITLE : THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To make it possible to form a resin composition excellent in permanent antistatic property, by mixing a thermoplastic resin with a polyether-ester- amide elastomer and a specified fluoroalkyl compound.

CONSTITUTION: This thermoplastic resin composition comprises 100pts.wt. thermo plastic resin (a), 1-50pts.wt. polyether-ester-amide elastomer (b) and 0.01-10pts. wt. at least one member (c) selected from among monovalent metal salts of sulfonic or carboxylic acids of fluoroalkyl compounds of the general formula:  $R_f-Z-M$  (wherein  $R_f$  is a 1-3C perfluoroalkyl group, Z is  $-SO_3-$  or  $-CO_2-$ , and M is a monovalent metal). It is desirable that a resin having properties suitable for the purpose of use is selected as said thermoplastic resin. Component (b) includes also a polyether amide elastomer and a polyester amide elastomer. Examples of component (c) include  $CF_3SO_3Li$ ,  $CF_3SO_3Na$ ,  $CF_3COOLi$  and  $CF_3COONa$ .

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-178554

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)7月14日  
C 08 L 101/00 LTA 2102-4J  
C 08 K 5/09 KAR 6845-4J  
5/42 KBU 6845-4J  
//(C 08 L 101/00  
77:12) 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-1545

⑰ 出 願 昭63(1988)1月7日

⑱ 発 明 者 和 田 一 仁 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63  
⑲ 発 明 者 松 本 繁 美 兵庫県明石市大明石町2-2-12  
⑳ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
㉑ 代 理 人 弁理士 浅野 真一

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 熱可塑性樹脂100重量部に、ポリエステルアミドエラストマー1～50重量部と少なくとも一種以上の下記一般式(II)

$$R^1 - Z - M \quad (II)$$

(式中、 $R^1$ は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基、 $Z$ は $-SO_2-$ 、 $-$ 、 $-CO-$ 、 $-$ 、 $M$ は1価の金属を表す)

で示されるフッ素アルキル基含有化合物のスルホン酸または、カルボン酸の1価の金属塩0.01～10重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、優れた帯電防止性を有する熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術と問題点)

熱可塑性樹脂は、その優れた特性によつて広汎な分野に使用されているが、一般に電気抵抗が大きく、摩擦、または接触により容易に帯電し、ゴミやほこりを吸引して外観を損ねる等、成形体・シート・フィルム・繊維の分野で様々なトラブルの原因になっている。この欠点を改良するために、従来いろいろな方法が提案されている。例えば帯電防止剤を練り込んだり、成形品表面に塗布する方法がある。これらの方法は簡単ではあるが、表面に存在する帯電防止剤を水洗、摩擦等の手段で除去すると帯電防止性が失われる。それでも練り込む方法では、成形体内部に含まれている帯電防止剤が一部表面にブリードして、これを補っているが、特にポリスチレンやABS樹脂では帯電防止剤が内部から表面にブリードし難い等の問題がある。また、熱可塑性樹脂を化学的に改質する方法がある。例えば帯電防止能のある単体を共重合させる方法があるが、一般に帯電防止性が不十分であつて、成形性が著しく低下するという問題があつた。また、ポリアルキレンオキサライド系を

BEST AVAILABLE COPY

含む単量体を共重合する方法（特開昭58-98317）があるが、低温度状態での帯電防止性を得ることは難しい。

（問題点を解決するための手段及び作用）

本発明者らは、洗浄等により帯電防止効果が低下しない永久帯電防止性を有する熱可塑性樹脂を得るために鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂にポリエーテルエステルアミドエラストマーと特定のフツ素アルキル基含有化合物を配合した組成物が永久帯電防止性を有することを見出し、本発明に至った。すなわち本発明は、熱可塑性樹脂100重量部にポリエーテルエステルアミドエラストマー1～50重量部と少なくとも一種以上の下記一般式(1)



（式中、Rfは炭素数1～3のパーフルオロアルキル基、Zは-SO<sub>2</sub>、-、-CO-、-、Mは1価の官能基を表す）で示されるフツ素アルキル基含有化合物のスルホン基の1価の金属塩またはカルボン基の1価の金属塩0.01～10重量部とからな

る熱可塑性樹脂組成物を内容とする。以下詳しく本発明を説明する。

この発明における熱可塑性樹脂としては、格別制限すべきものは存しないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、メタクリル酸樹脂、AS樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、AES樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン、などが挙げられ、これらのブレンド物でもよい。本発明は、これらいずれの熱可塑性樹脂に対しても帯電防止性を付与できる。要は、使用目的に合致した特性を有する樹脂を選択することが好ましい。

本発明に用いられるポリエーテルエステルアミドエラストマーとは、ポリエーテルアミドエラストマー、ポリエステルアミドエラストマーを含めたものである。具体的には、①ポリアミドブロック(1)とポリエーテルブロック(2)から構成されたもの、②ポリアミドブロック(1)とポリエステルブ

ック(2)から構成されたもの、③ポリアミドブロック(1)とポリエーテルブロック(2)とポリエステルブロック(3)から構成されたもの、④ポリアミドブロック(1)とポリエーテルブロック(2)とがエステル結合したもののなどが例示できる。

本発明でポリアミドブロック(1)とは、ポリアミド形成性化合物で構成されたもので、アミノカルボン酸またはラクタムもしくはナイロン塩からなるものである。ここでいうアミノカルボン酸またはラクタムもしくはナイロン塩としては、ω-アミノカプロン酸、ω-アミノエナント酸、ω-アミノカプリル酸、ω-アミノベルゴン酸、ω-アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などのアミノカルボン酸あるいはカプロラクタム、ラウロラクタム等のラクタムやナイロン6・6、6・10、6・12、11・6、11・10、11・12、12・6、12・10、12・12などのナイロン塩が挙げられる。

本発明でいうポリエーテルブロック(2)としては、

ポリ（アルキレンオキシド）グリコールなどのポリエーテルオリゴマーがあげられる。ポリ（アルキレンオキシド）グリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリ（1,2および1,3プロピレンオキシド）グリコール、ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール、ポリ（ヘキサメチレンオキシド）グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロック又はランダム共重合体などが挙げられる。

本発明でいうポリエステルブロック(3)とは、ジアシッドとジオールとから合成されるポリエステルであり、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン2,6-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシル-4,4'-ジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸及びコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸成分とエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペン

タメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのジオール成分から形成されるポリマー単位のもの挙げられる。また、 $\omega$ -カプロラクトン、 $\omega$ -オキシカプロン酸等から合成されたポリカプロラクトン系ポリエステルが挙げられる。

ポリエーテルエステルエラストマーの製造法としては、その成分となるブロックをそれぞれ先に合成してから、さらにブロック間をエステル結合により結合して製造してもよいし、別の方法として、一つのブロックを先に合成しておいて、さらに残りのブロックの成分単量体と混合して結合する方法等もとり得る。

本発明でポリエーテルエステルエラストマーは、熱可塑性樹脂；0.0重量部に対して1～50重量部、好ましくは1～30重量部である。ポリエーテルエステルエラストマーが1重量部未満では帯電防止性が低下し、50重量部を超えると耐熱性、耐衝撃性が低下するので好ましくない。

本発明で用いられる一般式(II) R<sub>1</sub>-Z-Mで示

されるフッ素アルキル基含有化合物のスルホン酸またはカルボン酸の1価の金属塩において、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム等の1価の金属である。具体的には、スルホン酸塩としてCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>K、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Rb、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CPSO<sub>3</sub>K等があり、カルボン酸塩としてCF<sub>3</sub>COOLi、CF<sub>3</sub>COONa、CF<sub>3</sub>COOK、CF<sub>3</sub>COORb、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COOLi、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COONa、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFCOOK等がある。特にCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>K、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Rb等、トリフルオロメタンスルホン酸の1価の金属塩が好ましい。

上記金属塩の少なくとも1種以上を、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.05～10重量部、好ましくは0.2～3重量部添加して用いる。金属塩が0.05重量部未満では帯電防止性が改良されず、また10重量部を超えると加工性に悪影響を及ぼす他に、耐衝撃性、耐熱性が低下するので好ましくない。

熱可塑性樹脂とポリエーテルエステルエラストマーと金属塩との混合は公知の方法を採用できる。

即ちパウダーブレンド、熔融混練、溶液ブレンド、水性分散ブレンドなどの方法が採用される。又、必要に応じ、ブレンドに際し、安定剤、顔料、滑剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、押出成形、圧縮成形、真空成形法等の通常の加工方法を適用できる。具体的な応用分野としては、例えばカセットテープレコーダーケース、計器類カバー等の電気機器部品、包装用品、照明器具、建材その他の帯電防止性を必要とする用途に適している。

#### (発明の効果)

上記のようにして得られる本発明組成物は永久帯電防止性に優れたものである。

#### (実施例)

以下、実施例によつて本発明を説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。実施例中「部」は重量部であり、「%」は重量%である。

#### (I) 熱可塑性樹脂組成物 (ABS樹脂タイプ)

熱可塑性樹脂として、ABS系樹脂：カネエスMUH（鐘淵化学工業製）を、ポリエーテルエステルアミドエラストマーとしてベバックスE55562（アトケム社製）とグリルアミドELEY20NZ（エムス社製）を、フッ素アルキル基含有化合物のスルホン酸の1価の金属塩又はカルボン酸の1価の金属塩としてCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COOLi、を表1に示す割合となる様にスーパーミキサーを用いてブレンドし、押出機に供給して240℃でペレット化した。このペレットを射出成形機に供給し、250℃で平板とテストピースの成形を行い、特性値の測定に供した。その結果を表1に示した。

#### (II) 熱可塑性樹脂組成物 (ポリ塩化ビニル-ABS樹脂ブレンドタイプ)

ポリ塩化ビニルとしてP（平均重合度）=600のもの、ABS樹脂としてポリブタジエン20%、アクリルニトリル20%、スチレン60%からなる樹脂でメチルエチルケトン可溶分の固着粘度（ $\eta_{sp}/C$ ）=0.4（dl/g、N、N-ジメ

特開平1-178554 (4)

チルフォルムアミド溶液、30℃)のものを使用し、これら以外のものは(II)と同じものを使用し、表2に示す割合でブレンドした。これに、さらに安定剤、滑剤としてジブチルスズマレート2部、ジブチルスズメルカプト1部、トリグリセライド1部、エチレンビスステアリルアシッド1部をブレンドし、以下(II)と同様に行つた。結果は表2に示した。

(3) 熱可塑性樹脂組成物(ポリカーボネート-ABS樹脂ブレンドタイプ)

ポリカーボネートとしてFN-2500(出光石油化学製)を、ABS樹脂としてポリブタジエン20%、 $\alpha$ -メチルスチレン50%、スチレン10%、アクリルニトリル20%からなる樹脂でメチルエチルケトン可溶分の固有粘度( $\eta_{sp}/C$ )=0.5( $dl/g$ 、N,N-ジメチルフォルムアミド溶液、30℃)のものを使用する以外は(II)と同様に行つた。ブレンドの割合及び結果を表3に示した。

特性値の測定方法:

得られた平板またはテストピースを用いて測定した。

(イ) 表面固有抵抗は、平板を用いて、23℃、50%相対湿度の雰囲気中に48時間放置後、超絶縁抵抗計(タケダ理研製)を使用して測定した。

(ロ) 絶縁帯電圧及び帯電圧半減期は、平板を用いて、23℃、50%相対湿度の雰囲気中に48時間放置後、スタチックオネストメーター(穴戸商會製)を使用し、10000Vの印加電圧で測定した。

(ハ) アイゾット衝撃強度は、ASTM(D256-54T)に従い、23℃、ノッチ付で測定した。

本発明による実施例1~12の場合は、比較例1~7に比べて、帯電防止性が優れていることがわかる。

表 1

	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
熱可塑性樹脂									
A	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリエーテルエステルアミドエラストマー									
B	10	20	20	20				10	
C					20	20			20
フッ素アルキル基含有化合物									
CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> Li	0.2	0.2			0.2				
CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> Na			0.2			0.2			
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> COOLi				1.0					
特性値									
表面固有抵抗( $\Omega$ )	$10^{12}$	$10^{11}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{12}$	$10^{12}$	$10^{12}$	$10^{12}$	$10^{12}$
絶縁帯電圧(V)	1000	700	750	900	1000	1050	1600	1300	1200
帯電圧半減期(sec)	2	17	17	1	1	1	$\infty$	$\infty$	10
120°衝撃強度(kg $\cdot$ cm/cm)	12	12	12	11	12	12	13	12	12

A:市販ABS系樹脂:カネエースMUH(出光石油化学工業製)

B:市販ポリエーテルエステルアミドエラストマー:ペバックスES5562(アトケム社製) ポリエーテルポリアミドブロック共重合体

C:市販ポリエーテルエステルアミドエラストマー:グリリアミドELY20NZ(エムス社製)、12ナイロン系

BEST AVAILABLE COPY

表 2

	実 施 例					比 較 例				
	7	8	9	4	5	7	8	9	4	5
熱可塑性樹脂										
PVC	50	50	50	50	50					
ABS	50	50	50	50	50					
ポリエーテルエステルアミドエラストマー										
B	20	20			20					
C			20							
フッ素アルキル基含有化合物										
CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> Li	0.2		0.2							
CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> Na			0.2							
特性値										
表面固有抵抗 (Ω)	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>					
絶縁電圧 (V)	900	1000	1000	1600	1300					
帯電半減期 (sec)	1	1	1	∞	15					
120 d 衝撃強度 (kg・cm/cm)	19	19	19	20	19					

PVC: ポリ塩化ビニル P (平均重合度) = 600

ABS: ポリブタジエン20%, アクリルニトリル20%, スチレン60% からなる樹脂、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 (カスピ/C) = 0.4 (d/g, N, N-ジメチルフォルムアミド溶液、30℃)

表 3

	実 施 例					比 較 例				
	10	11	12	6	7	10	11	12	6	7
熱可塑性樹脂										
PC	100	60	60	100	60					
ABS		40	40		40					
ポリエーテルエステルアミドエラストマー										
B			20							
C	20			20						
フッ素アルキル基含有化合物										
CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> Li	0.2	0.2	0.2							
特性値										
表面固有抵抗 (Ω)	10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>12</sup>					
絶縁電圧 (V)	1050	950	1000	1500	1600					
帯電半減期 (sec)	2	1	1	∞	15					
120 d 衝撃強度 (kg・cm/cm)	19	29	29	20	30					

PV: ポリカボネート、FN-2500 (出光石油化学製)

ABS: ポリブタジエン20%, α-メチルスチレン50%, スチレン10% からなる樹脂、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 (カスピ/C) = 0.5 (d/g, N, N-ジメチルフォルムアミド溶液、30℃)

## 手 続 補 正 書

昭和63年4月14日

特許庁長官 小川邦夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和63年特許第1545号

## 2. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

## 3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市北区中之島三丁目2番4号

(094) 鐘淵化学工業株式会社

氏 名 (名称) 代表者 新納 眞人

## 4. 代理人

住 所 大阪市西区京町堀1丁目13番2号

産業ビル5階 (電話 06-441-4177)

氏 名 (6932) 弁理士 浅野 眞一

## 5. 補正命令の日付

自発

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象

明細書の発明の技術的説明の欄

## 8. 補正の内容

- (1) 明細書第13頁の表1中、帯電半減期の実施例2および3の値、何れも「17」を、ともに「1>」に補正する。
- (2) 同第15頁の表3の下の方の注記、第1行目の「PV」を「PC」に補正する。

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社  
代理人 弁理士 浅野 眞一

BEST AVAILABLE COPY